

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-108249

(43)Date of publication of application : 28.06.1983

---

(51)Int.Cl. C08L 67/02  
C08K 5/09  
C08K 5/49

---

(21)Application number : 56-207695 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.1981 (72)Inventor : ENDO SEIJI

KOBAYASHI TAKUMA

SUGITOGE TSUTOMU

KATO YASUO

---

**(54) BLOCK COPOLYMERIC POLY(ETHER ESTER) COMPOSITION**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** The titled composition, obtained by incorporating a mono- or bivalent metallic salt of phosphonic or phosphonous acid as a nucleating agent with a block copolymeric poly(ether ester), and having a high crystallization rate and improved moldability.

**CONSTITUTION:** A block copolymeric poly(ether ester) composition, obtained by incorporating a block copolymeric poly(ether ester) consisting of a dicarboxylic acid component consisting essentially of terephthalic acid, a low-molecular weight glycol component consisting essentially of an aliphatic glycol and 10W 80wt%, based on the total polymer, polyoxyalkylene glycol component having 600W4,000 number-average molecular weight with 0.05W2.0wt% salt of metal selected from Li, Na, K, Mg and Zn or a compound thereof with a phosphorus compound selected from phosphonic acid, phosphonous acid and an ester thereof. Preferably, the amount of the salt of the metal (compound) used alone is 0.15W 1.5wt%, and the amount of the salt of the mono- and bivalent metals (comounds) used together is 0.05W1.0wt%. The bivalent metal is more effective if used alone.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭58-108249

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 67/02  
C 08 K 5/09  
5/49

識別記号  
厅内整理番号  
6505-4 J  
7342-4 J  
7342-4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)6月28日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ プロツク共重合ポリ(エーテルエスチル)組成物

⑯ 特 願 昭56-207695

⑯ 出 願 昭56(1981)12月21日

⑯ 発明者 遠藤誠司  
大津市本堅田町1300番地の1

⑯ 発明者 小林琢磨  
大津市本堅田町1300番地の1

⑯ 発明者 杉峠力

大津市本堅田町1300番地の1

⑯ 発明者 加藤康夫

滋賀県滋賀郡志賀町高城177番地の1

⑯ 出願人 東洋紡績株式会社  
大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明細書

1 発明の名称

プロツク共重合ポリ(エーテルエスチル)  
組成物

2 特許請求の範囲

テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分、  
脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコール成分および数平均分子量600～4000のポリオキシアルキレングリコール成分からなるプロツク共重合ポリ(エーテルエスチル)に、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物(A)とホスフオン酸、亜ホスフオン酸およびそれらのエスチル類から選ばれた1種または2種以上のリン化合物(B)との量を0.05～2.0質量%を添加混合してなることを特徴とするプロツク共重合ポリ(エーテルエスチル)組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、プロツク共重合ポリ(エーテルエス

チル)組成物に関するものである。更に詳しくは、特定の結晶核剤を用いることにより、結晶性が改善されたプロツク共重合ポリ(エーテルエスチル)組成物に関するものである。

テレフタル酸又はそのエスチル形成性誘導体、低分子量グリコールおよびポリオキシアルキレングリコールから得られるプロツク共重合ポリ(エーテルエスチル)は、優れた耐熱性、低温特性、耐油性等を有している故、自動車用途や電気用塗等、いわゆるエンジニアプラスチックとして広く使用されている。これら用途での成形方法としては、射出成形法が主として採用される。該プロツク共重合ポリ(エーテル・エスチル)は射出成形性に難点がある。その理由の一つとして、該ポリマーの結晶化速度が遅いことが挙げられる。特に低分子量グリコール成分にエチレングリコールを用いたポリマーや、テトラメチレングリコールを用い、その上テレフタル酸以外の他のジカルボン酸等を共重合成分として用いられたポリマー等は、成形性が悪く、実用的にはほとんど使用され

ていない。

本発明者らは、結晶化速度が速く、成形性が改善されたプロツク共重合ポリ(エーテル・エステル)を得るべく脱意研究をつづけた結果、本発明に到つたものである。すなわち、テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分、脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコール成分および数平均分子量600~6000のポリオキシアルキレングリコール成分からなるプロツク共重合ポリ(エーテル・エステル)に、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物(I)とホスファン酸、亜ホスファン酸およびそれらのエステル類から選ばれた1種又は2種以上のリン化合物(II)との塩を、0.05~2.0重量%添加混合してなることを特徴とするプロツク共重合ポリ(エーテルエステル)組成物である。

本発明では優れた結晶性を有するプロツク共重合ポリ(エーテルエステル)組成物が得られる。更に驚くべきことにはリチウム、ナトリウムおよ

びカリウムから選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物と、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物との混合物を使用した場合、更に効率よくプロツク共重合ポリ(エーテルエステル)の結晶性を向上させることができる。又、低分子量グリコールとしてエチレングリコールを用いた場合は、非常に結晶性が悪く、実用的に使用可能な程度に、結晶性を改良するためには、ポリオキシアルキレングリコールの使用量を特定の範囲に限定する必要があることもあわせて見出した。

従来からポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに例えれば、タルク等の無機物を結晶核剤として用いた例は知られているが、プロツク共重合ポリ(エーテルエステル)に応用された例はみられない。又、特に亜鉛は、通常ポリエステルのエステル交換触媒として知られており、更に用いられた亜鉛は、リン化合物により不活性化される場合が多い。しかしながらこのようにして得られたポリエステルの結晶性が向上したと云う報告

はみられない。その上亜鉛と同様エステル交換反応触媒としてよく知られているマンガンやカルシウムを用いた場合、本発明におけるプロツク共重合ポリ(エーテルエステル)に対し結晶核剤効果を示さない。このような点からも該プロツク共重合ポリ(エーテル・エステル)の特異性がみられる。

本発明の特徴は、プロツク共重合ポリ(エーテル・エステル)に特定の結晶核剤を配合することにある。本発明のプロツク共重合ポリ(エーテルエステル)はテレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分、脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコール成分および数平均分子量600~6000のポリオキシアルキレングリコール成分からなる。

プロツク共重合ポリ(エーテルエステル)に用いられるジカルボン酸の60モル%以上、好みしくは70モル%以上はテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体である。エステル形成性誘導体としては、テレフタル酸の低級アルキルエステル、

ヒドロキシアルキルエステル等がある。テレフタル酸以外に用いられるジカルボン酸類としては、フタル酸、イソフタル酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ベンゾフエノンジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、1,2-ビス(4-カルボキシフェニル)エタン、3,5-ジカルボキシフェニルスルホン酸金属塩等の芳香族ジカルボン酸類、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジカルボン酸類、又はそれらのジアルキルエステル、ジアリールエステル、ジシクロアルキルエステル、ジ(ヒドロキシアルキル)エステル等を挙げができる。これらは、2種以上の混合物として用いられても良い。

脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコールとしては、全体の70モル%以上がエチレン

グリコール、テトラメチレングリコール又はシクロヘキサンジメタノールである。他に用いることができるグリコールとしては、上記グリコール中、主成分として用いられるグリコール以外のグリコールおよびトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン等分子量が原則として400以下のものが用いられる。しかしながら例えは、難燃性等種々の機能が要求される場合には、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジグロモフェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)3,5-ジプロモフェニル]スルホン等の含ハロゲン化合物、あるいは各種のリン化合物等、比較的分子量の大きいグリコール類も用いられる。これらは混合物として用いられても良い。

ポリオキシアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコ-

14%)~(4000-15%) (但し、これはポリオキシアルキレングリコール中に含有される炭素数が4以上のオキシアルキレン成分の重量%を示す。)である。

ブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)に使用されるポリオキシアルキレングリコールの量は、全ポリマー中、20~80重量%である。特に、低分子量グリコールとしてエチレングリコールを用いた場合は、全ジカルボン酸成分に対して3.3~11.1モル%であることが好ましい。

ブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)の重合方法としては特に限定されない。例えは、ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールなどを適当な触媒の存在下でエステル化もしくはエステル交換反応を行い、ポリオキシアルキレングリコールを添加した後、減圧下にて所定の浴融粘度が得られるまで加熱重縮合が行われる。重合温度は、得られるポリマーの融点や耐熱性等により決定される。なお、ポリオキシアルキレングリコールの添加と同時に又はその前に少量の残

ル、ポリテトラメチレングリコール又は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランから選ばれた2種又は3種からなるブロック又はランダム共重合体又はこれらグリコール類と脂肪族、脂環族または芳香族ジオールとの反応物が挙げられる。これらは単独でも用いられるが、2種以上混合することにより、室温でも液状となりたりあつかいが容易になる場合がある。

ポリオキシアルキレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール又は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランから選ばれた2種又は3種からなるブロック又はランダム共重合体、又はこれらグリコール類と脂肪族、脂環族または芳香族ジオールとの反応物が挙げられる。これらは単独でも用いられるが、2種以上混合することにより、室温でも液状となりたりあつかいが容易になる場合がある。

ポリオキシアルキレングリコールの分子量は600~6000である。特に好ましくは、(2000-

化防止剤を用いると良い結果が得られる。

本発明の結晶核剤であるリン化合物の金属塩のポリマーへの添加混合方法としては、該金属塩の微粉末をポリマーの製造過程で添加混合する方法、製造されたポリマーのチップに付着させた後、溶融混合する方法等が挙げられるが、最も好ましい方法は、ポリマーの重縮合工程初期以前に、金属化合物およびリン化合物を同時に又は別々に添加し、ポリマー中で両者を反応させ塩を形成させる方法である。

本発明において、塩を形成させる金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛である。これらの金属は通常有機酸塩、又はアルコートとして取扱われる。

これらの金属またはその化合物が1種類のみで使用される場合は、マグネシウム亜鉛を用いた方が効果的である。しかし1種の金属またはその化合物(リチウム、ナトリウム、カリウム)と2種の金属またはその化合物(マグネシウム亜鉛)とを併用した場合、更に良い結果が得られる。両者

の混合割合は、モル比で約1/10~10/1が好ましい。特に1/3~3/1が好ましい。

リン化合物としては、有機ホスフオニン酸又は有機亜ホスフオニン酸または、それらのエステル類が用いられる。具体的にはフェニルホスフオニン酸、ナフチルホスフオニン酸、 $\alpha$ -トリルホスフオニン酸、 $\alpha$ -トリルホスフオニン酸、ベンジルホスフオニン酸、メチルホスフオニン酸、エチルホスフオニン酸、ブチルホスフオニン酸、オクチルホスフオニン酸、フェニル亜ホスフオニン酸、ベンジル亜ホスフオニン酸、 $\alpha$ -トリル亜ホスフオニン酸、メチル亜ホスフオニン酸、ブチル亜ホスフオニン酸等ホスフオニン酸又は亜ホスフオニン酸類又はそれらのアルキル、アリール、ヒドロキシアルキルエステル類が挙げられる。特にリン原子に直結した炭化水素基に1個以上のベンゼン核が含有されているホスフオニン酸又は亜ホスフオニン酸を用いると好ましい結果が得られる。

ホスフオニン酸又は亜ホスフオニン酸の上記金属塩は化学当量的に等量の金属またはその化合物およびリン化合物を、エチレングリコール等適当な溶

なる。

以上本発明によれば、すぐれた結晶性を有するブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)組成物を得ることができる。該ポリマー組成物は、熱可塑性エラストマーとして、各種用途に対しすぐれた性能を示す。

以下に本発明の効果を実施例でもつて詳しく説明する。但し本発明がこれらによつて限定されるものではない。

なお各種の測定は、以下の方法に従つて行つた。

#### 1. 還元比粘度

溶媒 フェノール/1,1,2,2-テトラクロルエタン

6/4 質量比

速度 50 ml/25 ml

温度 30 ℃

#### 2. 融点( $T_m$ )および第2次結晶化温度( $T_{d2}$ )の測定と結晶圧の評価

島津製作所製の示差熱分析装置のセルに試料を40 mgとり、10 ℃/minの昇温速度で昇温させる。結晶の融解にともなう吸熱ビ

媒に溶解したものを混合するか、又は混合後加熱することにより得ることができる。ポリエステルの重結合中に両化合物を添加、塩を形成させる方法を採用する場合は、上記の溶液を同時に又は別別に添加、常圧で所定時間混合、塩を形成させた後、減圧とし、重結合を行う。両溶液を添加する場合金属化合物の溶液を先に添加した方が良好な結果が得られる。又重結合がある程度進行した段階で添加する場合は、浴媒として、ジフェニルエーテル等耐熱性が良く活性水素等官能基を有しないものが使用される。

該金属塩の使用量は、塩としてポリマーに対して0.05~2.0質量%である。特に好ましい量は、金属化合物が単独で使用された塩の場合は、0.15~1.5質量%、1価の金属化合物と2価の金属化合物とが併用された塩の場合は、0.05~1.0質量%である。量が少ないと結晶核剤として効果がなく、量を多くすると、重結合中に上記の塩が析出し、発泡が起り、グリコール流出管が詰る等のトラブルが起る。又ポリマーの耐熱性も悪く

一クの位置を  $T_m$  とする。 $T_m$  上り100高い温度で5分間保持した後、100/°Cの速度で降温させる。ポリマーの結晶化にともなう発熱ピークの位置を  $T_{d2}$  とする。チャートスピードは2.5 mm/min、感度は±250 μVである。

#### 2-1) $T_m - T_{d2}$ (v)

上記の測定において得られた  $T_m$  と  $T_{d2}$  との差をあらわす。値が小さい程、結晶化速度が速いと判断される。

#### 2-2) 第2次結晶化ピークのシャープさ(a/b値)

上記の測定で得られた第2次結晶化にともなう発熱ピークのベースラインからの高さをa、ピークの半幅をbとし、a/b値をシャープさの目安とした。この値が大きい程ポリマーの結晶性が良いと判断される。

#### 実施例 1

2 gの攪拌機、温度計、メタノール流出管付反応器と、テレフタル酸ジメチル363 g、エチレングリコール232 g、テトラブチルチタネート0.2 g

特開昭58-108249(5)

のおよび酢酸亜鉛・2水和物のエチレングリコール溶液20ml(濃度64.19/g)をとり、徐々に昇温し、エステル交換反応を行なつた。エステル交換反応終了後、フェニルホスフォン酸のエチレングリコール溶液20ml(濃度45.9/g)を添加、5分間攪拌した後、更に数平均分子量1000のポリテトラメチレングリコール150gおよび1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン1.0gを添加、5分間攪拌した。得られた反応混合物を230℃のオートクレーブに移した。徐々に昇温し、60分間で270℃まで昇温すると同時に、圧力を0.1mHgまで減圧にした。そのまま所定の浴槽粘度に到達するまで、重結合をつづけた後、チッキガスにより常圧にもどし、オートクレーブ下部に設置した細孔からチッキガス圧によりポリマーを水中に押出し、カッターを用いてチップ状にした。得られたフェニルスルホン酸亜鉛を含むポリマー組成物の還元比粘度は1.05、融点は249℃、第2次結晶化温度は200℃ a/b値は24.9。

\*1 ポリテトラメチレングリコール 数平均分子量1000  
モル%: ジカルボン酸成分に対するモル%

重量%: ポリマーに対する重量%

\*2 ポリマーに対する重量% (計算値)

\*3 モル比を表わす

\*4 前回中に発泡が激しくポリマーを得ることができなかつた。

第2表

ポリマー番号	核 剂	結晶性		
		重量%	T <sub>m</sub> -T <sub>g</sub> (℃)	a/b値
B	-	0	72	3.0
C	-	0.04	68	4.1
D	-	0.10	68	8.8
A	フェニルホスフォン酸亜鉛	0.25	69	9.1
E	-	1.00	67	9.0
F	-	2.50	-	-
G	フェニルホスフォン酸マグネシウム	0.25	50	8.9
H	フェニルホスフォン酸亜鉛、ウム	0.10	45	9.5
I	フェニルホスフォン酸マングン	0.25	51	3.8
J	フェニルホスフォン酸カルシウム	0.25	50	8.2
K	タルク	1.50	46	8.1

\* ポリマーが得られず測定ができなかつた。

は0.1であった。(該ポリマーをポリマーAとする。)該ポリマー組成物は上記金属塩を0.25重量%含む。

### 実施例 2

実施例1と同様にして、結晶核剤の量および種類を加えたポリマー組成物を合成した。得られたポリマーのPTMG含量およびポリマー組成物の結晶性測定結果を第1および第2表に示す。

第1表

ポリマー番号	PTMG <sup>*1</sup>		核 剂		
	モル%	重量%	金 属 塩	ホスフォン酸 <sup>*2</sup> wt%	ホスフォン酸 <sup>*3</sup> wt%
B	-	-	-	-	0
C	-	-	酢酸亜鉛	フェニルホスフォン酸	0.04
D	-	-	-	-	0.10
E	-	-	-	-	1.00
F	8.0	30.0	-	-	2.50
G	-	-	酢酸マグネシウム	-	0.25
H	-	-	酢酸亜鉛 <sup>*4</sup>	-	0.10
I	-	-	酢酸リチウム <sup>*5</sup>	-	-
J	-	-	酢酸マンガン	-	0.25
K	-	-	酢酸カルシウム	-	-
-	-	-	タルク	-	1.5

### 実施例 3

実施例1と同様にして、ポリテトラメチレングリコールの含有量の異つたポリマーを合成した。得られたポリマーのPTMG量およびポリマー組成物の結晶性の測定結果を第3および第4表に示す。

第3表

ポリマー番号	PTMG		核 剂		
	モル%	重量%	金 属 塩	ホスフォン酸	ホスフォン酸 <sup>*6</sup> wt%
L	8.0	21	-	-	0
N	10.0	35	-	-	-
P	14.0	43	-	-	-
M	8.0	21	-	-	-
O	10.0	35	酢酸亜鉛	フェニルホスフォン酸	0.25
Q	14.0	43	-	-	-

第4表

ポリマー番号	PTMG モル%	フェニルホスフォン酸亜鉛 重量%	結晶性	
			T <sub>m</sub> -T <sub>g</sub> (℃)	a/b値
L	8.0	0	68	3.4
M	8.0	0.25	66	10.3
A	8.0	0	72	3.0
B	8.0	0.25	68	9.1
N	10.0	0	74	3.0
O	10.0	0.25	80	8.9
P	14.0	0	83	2.0
Q	14.0	0.25	56	5.7

であつた。(該ポリマーをポリマーBとする。)

## 実施例 6

2 Lの反応器にテレフタル酸ジメチル 277 g、テトラメチレングリコール 193 g、テトラブチルチタネート 0.25 g および酢酸亜鉛 8水和物 0.128 g をとり、徐々に昇温し、エステル交換反応を行なつた。エステル交換反応後フェニルホスフオン酸 0.9 g を添加し、5分間攪拌した後、更に数平均分子量 1000 のポリテトラメチレングリコール 206 g および 1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン 1.0 g を添加、5分間攪拌した。得られた反応混合物を 2300 のオートクレーブに移し、徐々に昇温し、60分間で 245 ℃ とすると同時に圧力を 0.1 atm まで減圧にした。そのまま所定の浴槽粘度に到達するまで、重結合をつづけた後、チフ素ガスにより常圧にもどし、オートクレーブ下部に設置した細孔からチフ素ガス圧により水中に押出しカッターを用いてチップ状にした。<sup>組成物</sup> 得られたポリマーの還元比粘度は、1.66、融点は 216 ℃、第2次結晶化温度は 174 ℃、a/b 値は 8.1

第 6 表

ポリマー番号	PTMG モル 重量 g	核 剤			リジ化合物の量 wt%
		金属塩	リン化合物	リジ化合物	
S		—	—	—	0
T	14.3	14.1	酢酸亜鉛 酢酸リチウム	フェニルホスフオン酸	0.10
U			酢酸亜鉛	メチルホスフオン酸	0.25
V				リン酸	0.25

第 6 表

ポリマー番号	核 剤	結 晶 性		
		重量 g	T <sub>m</sub> -T <sub>g</sub> (V)	a/b 値
S	—	0	5.1	5.9
T	フェニルホスフオン酸亜鉛リチウム	0.10	6.2	10.1
R	フェニルホスフオン酸亜鉛	0.25	6.1	9.6
U	メチルホスフオン酸亜鉛	0.25	6.1	8.0
V	リン酸亜鉛	0.25	6.6	6.2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**